

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

20. 12. 2004

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****EPO -DG 1****Aktenzeichen:**

103 53 934.4

20. 12. 2004

Anmeldetag:

18. November 2003

118**Anmelder/Inhaber:**

Sasol Germany GmbH, 22297 Hamburg/DE

Bezeichnung:Verfahren zur Herstellung von Metallsalzen der
Trifluormethansulfonsäure und deren Verwendung
als Veresterungskatalysatoren**IPC:**

C 07 C, B 01 J, C 07 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 13. Dezember 2004
Deutsches Patent- und Markenamt**Der Präsident**

Im Auftrag

Faust

Verfahren zur Herstellung von Metallsalzen der Trifluormethansulfonsäure und deren Verwendung als Veresterungskatalysatoren.

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallsalzen der Trifluormethansulfonsäure durch Umsetzung von Trifluormethansulfonsäure mit einem Metallalkoholat und deren Verwendung als Veresterungskatalysator bzw. Umesterungskatalysator zur Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern.

10 Die Trifluormethansulfonsäure ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) ist eine der stärksten organischen Säuren. Ihre Protonierungskraft ist stärker als Schwefelsäure. Ihre Metallsalze, die Metall-Perfluormethansulfonate oder auch Metalltriflate, sind als Feststoff oder in Lösung verfügbar.

15 Die häufigsten Anwendungsbereiche von Metallverbindungen der Trifluormethansulfonsäure sind der Einsatz als Katalysator bei der Polymerisation von aromatischen Alkenen, von aromatischen Monomeren, bei der elektrophilen Polymerisation von 1,3-Pentadien, der kationischen Ringöffnungspolymerisation von Tetrahydrofuran, bei der Michael Reaktion von O – silylierten Ketenacetalen mit alpha,beta-ungesättigten Estern. Weitere Anwendungsgebiete sind Aldol- und Friedel-Crafts-Reaktionen.

20 Aus der US 4,219,540 ist die Herstellung von Metallsalzen der Trifluormethansulfonsäure und deren Verwendung in Antiperspirantien bekannt. Das Aluminiumsalz der Trifluormethansulfonsäure wird hergestellt, indem man die Trifluormethansulfonsäure bei Raumtemperatur zu einer wässrigen Aufschlämmung von Bariumcarbonat gibt und das Gemisch rührt, filtriert und Wasser bei Unterdruck und erhöhter Temperatur abzieht und trocknet. Das erhaltene Bariumtrifluormethansulfonat wird erneut in Wasser gelöst, gerührt und bei Raumtemperatur mit in Wasser gelöstem Aluminiumsulfat versetzt. Nach Aufheizen, wird filtriert und das Filtrat mit Kohle entfärbt, erneut filtriert und Wasser bei Unterdruck und erhöhter Temperatur ausgetrieben und getrocknet. In ähnlicher Weise wurden für die Seltenerden-Metalle Ce, La sowie die Nd-Pr-Legierung Didym [Neodym-Praeseodym-Legierung] die entsprechenden Triflate hergestellt.

35 Nachteilig ist die sehr aufwändige Gewinnung des Metalltriflates und die geringe Ausbeute in Bezug auf die eingesetzte Trifluormethansulfonsäure.

Im Vergleich zu dem oben beschriebenen Verfahren führt das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren unter anderem zu folgenden Verbesserungen:

- einfachere Synthese,
- hohe Ausbeuten,
- 5 - kein Anfall von Salzen als abfallbildende Nebenprodukte und
- höhere Reinheit in Bezug auf Fremdmetallionen, da keine Fremdmetallverbindungen zur Synthese eingesetzt werden.

10 So ergeben sich für die erfindungsgemäßen Aluminiumtriflate / Aluminiumalkoholattriflate unabhängig voneinander folgende Reinheiten

für Na und Fe, jeweils kleiner 100 ppm

für Ba, Pb, Ni, Ti, Va und Zn, jeweils kleiner 10 ppm

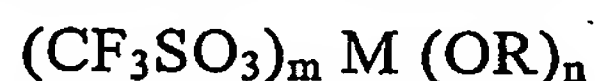
für As, Co, Hg, Mn, Sb, Se, Sn und Ta, jeweils kleiner 1 ppm

15 Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Metallsalzen der Trifluormethansulfonsäure durch Umsetzung von Trifluormethansulfonsäure $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ mit einem Metallalkoholat, gegebenenfalls in einem Löse- / Verdünnungsmittel bei einer Temperatur von -40°C bis $+100^\circ\text{C}$, vorzugsweise 0°C bis 80° , wobei das Metall (M) Li, Na, K, Ba, Mg, Ca, Al, In, Sn, Sc, Y, 20 La, Ti, Zr, Fe, Cu, Ag oder Zn, vorzugsweise Al, Ti oder Zr, ist und die Alkoholat-Gruppe(n) des Metallalkoholats, bezogen auf eine Gruppe, 1 bis 28 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatome, sowie ggf. weiterhin Hydroxy-Gruppen (C-OH), Etherbindungen (C-O-C) und/oder mehr als eine Alkoholat-Bindung (M-O-) aufweist.

Im Sinne der Erfindung sind Metalltriflate (Metallsalze der Trifluormethansulfonsäure) Verbindungen, welche zumindest eine Trifluormethansulfonsäure-Gruppe aufweisen.

30 Das Metalltriflat kann neben zumindest einer Säuregruppe auch eine Alkoholatgruppe mit 1 oder 2 Bindungen (2-zähliger Ligand) mit dem Metall und darüber hinaus ggf. Ether- und/oder freie Hydroxygruppen aufweisen.

Vorzugsweise hat das Metallsalz der Trifluormethansulfonsäure folgende Struktur,



35 worin

(m+n) in der Summe der Wertigkeit des Metallkations entsprechen und m

- mindestens 1 ist, vorzugsweise entspricht m der Wertigkeit des Metalls,
- R ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 28, vorzugsweise 2 bis 8, Kohlenstoffatomen ist, der ggf. 1 bis 8 Ether- Gruppen, insbesondere 1 bis 3 Ether- Gruppen, und/oder 1 bis 4 Hydroxygruppen aufweist, Wasserstoff ist, vorzugsweise, soweit zumindest ein R nicht Wasserstoff ist, und R für jedes n verschieden sein kann, und
- M Li, Na, K, Ba, Mg, Ca, Al, In, Sn, Sc, Y, La, Ti, Zr, Fe, Cu, Ag oder Zn, vorzugsweise Al, Ti oder Zr ist.

10 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind durch Zugabe von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zu Metall-Alkoxiden auf überraschend einfache Weise Metalltriflate hoher Reinheit, gelöst oder als fester Reinstoff, herstellbar. Freiwerdender Alkohol wird nach oder während der Zugabe der Trifluormethansulfonsäure ausgetrieben.

15 Die Zielsubstanz kann durch Extraktion mit Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Die Metalltriflate aufweisend zumindest eine Alkoholgruppe sind im Unterschied bei einer Kettenlänge von größer 4 Kohlenstoffatomen der Alkoholgruppe häufig wasserunlöslich und können hierdurch von dem wasserlöslichen Produkt- bzw. Überschussalkohol abgetrennt werden. Bei der Hydrolyse entstehender Alkohol oder als Verdünnungsmittel eingesetzter Alkohol kann durch Phasentrennung
20 abgetrennt werden, wenn es sich um wasserunlösliche Alkohole handelt ($\geq \text{C}_4$, vorzugsweise $\geq \text{C}_5$).

Nach einer weiteren Gegenstand der Erfindung können die Metalltriflate, wie sie u.a. oben beschrieben sind, als Katalysatoren zur Synthese von Hydroxycarbonsäureestern unter Umsetzung von Hydroxycarbonsäuren mit Alkoholen bzw. zu deren Umesterung eingesetzt werden.

30 Es sind zahlreiche Wege zur Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern, insbesondere von Milchsäureestern, beschrieben. Eine Variante ist die direkte Veresterung der Hydroxycarbonsäure mit Alkoholen bei erhöhter Temperatur ohne Katalysatorzusatz gemäß der EP 0 287 426. Hierbei wird zur Darstellung optisch aktiver Milchsäureester die Umsetzung bei Temperaturen von 90 bis 140 °C unter Einsatz von Alkoholen mit bis zu zwölf Kohlenstoffatomen durchgeführt. Da dieses Verfahren nur quasikontinuierlich läuft, ist der apparative Aufwand sehr hoch.
35

Gängigerweise werden bei der Veresterung protonensaure oder lewissaure Katalysatoren eingesetzt. Diese Katalysatoren sind oftmals Protonensäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, *p*-Toluolsulfonsäure oder saure Ionenaustauscher. Neben den Protonensäuren, die oftmals Probleme durch Korrosion verursachen, sind auch Lewissäuren als Veresterungskatalysatoren bekannt, z.B. unter Einsatz von Metallhalogeniden oder stark sauren Styrolharze in Verbindung mit der Lewissäure AlCl_3 .

Bei den meisten der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren der Veresterung wird das bei der Reaktion entstehende Wasser durch Azeotrop-Destillation mit Hilfe eines Schleppmittels aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Hierfür werden i.d.R. aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

Überraschend wurde gefunden, dass Hydroxycarbonsäureester durch direkte Veresterung von Hydroxycarbonsäuren mit Alkoholen in Gegenwart von Metalltriflat-Katalysatoren erhältlich sind, die zudem eine ungewöhnlich hohe Aktivität aufweisen. Die Reaktionszeiten sind auch bei Einsatz geringer Katalysatormengen kurz. Je nach eingesetztem Alkohol liegen die Reaktionszeiten i.d.R. bei 5 bis 14 Stunden.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Metalltriflate, wie sie oben beschrieben sind, als Katalysatoren zur Umesterung von Hydroxycarbonsäureestern eingesetzt.

Die Metalltriflate mit zumindest einer Trifluormethansulfonsäuregruppe werden hierbei mit Hydroxycarbonsäureestern, vorzugsweise unter Erhitzen, mit einem Alkohol und/oder einer weiteren Hydroxycarbonsäureester in Kontakt gebracht. In der Regel werden Alkohole eingesetzt, welche höher siedend, als der im Ester gebundene Alkohol, so dass der niedriger siedende Alkohol aus dem Reaktionsgemisch ausgetrieben wird. Hierbei werden bevorzugt als Metallkomponente der Metalltriflate Li, Na, K, Ba, Mg, Ca, Al, In, Sn, Sc, Y, La, Ti, Zr, Fe, Cu, Ag oder Zn, besonders bevorzugt Al, Ti oder Zr eingesetzt.

Die bei der Veresterung und Umesterung eingesetzten Alkohole bzw. Alkoholgruppen können verzweigt, geradkettig, gesättigt, ungesättigt, aromatisch, primär, sekundär oder tertiär sein und weisen vorzugsweise 1 bis 28 Kohlenstoffatome und ggf. 1 bis 8 Ethergruppen oder 1 bis 5 weitere Hydroxygruppen auf. Die umgesetzt-

ten aliphatischen und aromatischen Hydroxycarbonsäureester enthalten jeweils mindestens eine Hydroxygruppe (-OH) und eine Carbonsäureestergruppe (-COO-).

Die Veresterung und Umesterung kann bei Temperaturen von 60 bis 250 °C und Drücken von 0,05 bis 40 bar durchgeführt werden. Das Molverhältnis des eingesetzten Alkohols zu den Estergruppen der eingesetzten Hydroxycarbonsäureester beträgt vorzugsweise 0,5 bis 2,0 und der Katalysator wird bevorzugt zu 0,02 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf den umzusetzenden Hydroxycarbonsäureester eingesetzt.

Die Aufarbeitung des durch Umesterung hergestellten Hydroxycarbonsäureesters kann durch Destillation bei Temperaturen im Bereich von 60 °C bis 250 °C und Drücken von 1 hPa bis 1013 hPa oder durch Strippen mit Wasserdampf bei Temperaturen von 120 °C bis 200 °C und Drücken von 1 hPa bis 1013 hPa durchgeführt werden, wobei die Aufarbeitung entweder direkt aus dem Rohprodukt oder nach Entfernung des Katalysators und Filtration des Rohproduktes erfolgen kann. Bei einer destillativen Aufarbeitung kann der Katalysator mit Aktivkohle, Aluminiumhydroxid oder Aluminiumsilikat vor der Destillation durch Adsorption entfernt werden oder im Sumpfprodukt verbleiben und in den Prozess rezykliert werden.

Katalysatoren, die in der Veresterungsreaktionen eingesetzt werden, können auch als Katalysatoren für die Umesterungen verwendet werden.

Die Metalltriflate sind sowohl in Reinform, als auch in Lösung einfach und problemlos zu handhaben. Die Verbindungen sind stabil und stellen keine besonderen Anforderungen an die Lagerung. Bei der Handhabung sind die üblichen Maßnahmen für den Umgang mit reizenden Stoffen zu beachten. Es werden hohe Ausbeuten an Hydroxycarbonsäureestern bei gleichzeitig guter Selektivität erreicht, wobei übliche Nebenprodukte, wie die durch Reaktion der Hydroxycarbonsäuren untereinander gebildeten Oligo- und Poly(hydroxycarbonsäure)ester, zu weit geringeren Anteilen, verglichen mit der Verwendung herkömmlicher Katalysatoren, entstehen. Überdies können diese in die Umsetzung zurückgeführt werden, um mit einem Überschuss an Alkohol zu den einfachen Hydroxycarbonsäureestern umgeestert zu werden.

Ein großer Vorteil der Metalltriflate gegenüber den Protonensäuren als Katalysator ist die geringe Neigung zur Korrosion. Sie liegt um einen Faktor > 10 unter dem

einer Reaktionsmischung mit dem gleichen Anteil an Schwefelsäure als Katalysator.

Die Metalltriflate können als Feststoff oder in Lösung durch Umsetzung der Säure mit einem Metallalkoholat, wie oben beschrieben, auf einfache Weise hergestellt werden. Hierbei ist es insbesondere von Vorteil, dass auch nicht aufgereinigte Reaktionsprodukte, enthaltend z.B. geeignete Alkohole, unmittelbar in der Veresterungsreaktion eingesetzt werden können.

Es sind aber auch andere Verfahren bekannt, nach denen Aluminium- oder Selten-erdenmetall-Salze der Trifluormethansulfonate zugänglich sind, z.B. aus den entsprechenden Metallcarbonaten nach der oben bereits zitierten US 4,219,540.

Die Metalltriflate besitzen eine hohe Lewissäureaktivität und sind in wässrigen Medien stabil. Sie kommen daher für eine Vielzahl organischer Reaktionen in Frage, bei denen Wasser in den Ausgangsmaterialien enthalten ist, als Reaktionsprodukt gebildet wird oder als Lösemittel bzw. in Mikroemulsionen verwendet wird. So eignen sich die erfindungsgemäßen Metalltriflate im Allgemeinen insbesondere für Reaktionen in protischen Medien.

Hydroxycarbonsäuren im Sinne dieser Erfindung sind Hydroxycarbonsäuren, welche jeweils zumindest eine Alkoholfunktion (-OH) und eine Carbonsäurefunktion (COOH einschließlich COO) enthalten.

Für die vorliegende Erfindung sind insbesondere folgende Hydroxycarbonsäuren als Eduktverbindungen sowohl für die Veresterungsreaktion als auch die Umesterungsreaktion geeignet: Glykolsäure, Milchsäure, β -Hydroxypropionsäure, α -, β - und γ -Hydroxybuttersäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Mandelsäure und Salicylsäure. Diese Hydroxycarbonsäuren werden mit primären, sekundären und tertiären, geradkettigen und verzweigten, Alkoholen mit einer Kettenlänge von 1 bis 28 Kohlenstoffatomen umgesetzt. Als Katalysatoren werden Metall-Salze der Trifluormethansulfonsäure (Triflate) eingesetzt. Als Metalle finden dabei Verwendung Li, Na, K, Ba, Mg, Ca, Al, In, Sn, Sc, Y, La, Ti, Zr, Fe, Cu, Ag und Zn.

Die Hydroxycarbonsäureester der oben genannten Säuren finden vielseitige Verwendung. Die Ester der Milchsäure mit Ethanol und *n*-Butanol (Ethyllactat und *n*-

Butyllactat) werden u.a. als umweltfreundliche Zusätze in Lösemittelformulierungen für Farben und in Reinigungsmittelformulierungen für die Halbleiterindustrie verwendet. Sie dienen dort zum Beispiel zur Entfernung von Fotolacken von Platinen. Beide Ester haben außerdem die Zulassung der FDA als Zusatzstoff in der Nahrungsmittelindustrie. Auch die Ester anderer Alkohole mit einer höheren Anzahl an Kohlenstoffatomen finden auf diesen Gebieten oder in der Kosmetikindustrie Verwendung. Vor allem Cetyllactat wird in den USA in einer Vielzahl kosmetischer Formulierungen verwendet. Die Ester der Citronensäure mit Alkoholen und Alkoholgemischen, vornehmlich mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen, werden hauptsächlich als Weichmacher für Polymere eingesetzt. Die Ester anderer Hydroxycarbonsäuren haben potentiell die gleichen Anwendungsgebiete.

Versuchsbeispiel

A Herstellung von Metalltriflaten

Die Versuche wurden in einem 1000 ml Reaktionskolben aus Glas, ausgestattet mit einem Thermometer, einem Destillationsaufsatz, Tropftrichter und Rührer sowie einer Vakuumdestillationseinrichtung mit Kühlfallen, durchgeführt. Zur Abführung der Reaktionswärme wurde das Reaktionsgefäß mit Hilfe eines Eisbades gekühlt.

Beispiel A1: Herstellung von Aluminium-tris-trifluormethansulfonat in Isotridecanol

In einem Reaktionskolben wurden 21,44 g Aluminium-tri-isopropylat und 193,86 g Isotridecanol vorgelegt und 45,02 g Trifluormethansulfonsäure bei Raumtemperatur (25°C) unter starkem Rühren innerhalb ca. 1 h mittels Tropftrichter zudosiert. Das Reaktionsgefäß wurde stetig gekühlt, so dass die Sumpftemperatur 40°C nicht überstieg. Anschließend wurde ein Vakuum von 100 mbar angelegt und das Produkt innerhalb von ca. 45 Minuten auf 110°C aufgeheizt. Gleichzeitig wurde der Druck auf 50 mbar abgesenkt und das Co-Produkt Isopropanol wurde abdestilliert. Im Kolben verblieb Aluminium-tris-trifluormethansulfonat (CF_3SO_3)₃Al in Lösung.

Beispiel A2: Herstellung von Aluminium-tris-trifluormethansulfonat in Isopropanol

In dem Reaktionskolben wurden 10,72 g Aluminium-tri-isopropylat und 87,93 g Isopropanol vorgelegt und 22,5 g Trifluormethansulfonsäure bei Raumtemperatur (25°C) unter starkem Rühren innerhalb ca. 1 h mittels Tropftrichter zudosiert. Das

Reaktionsgefäß wurde stetig gekühlt, so dass die Sumpftemperatur 40°C nicht überstieg. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Kolben verblieb Aluminium-tris-trifluormethansulfonat $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ in Isopropanol.

Beispiel A3: Herstellung von Zirkonium-tetrakis-trifluormethansulfonat in Isotridecanol

In dem Reaktionskolben wurden 40,2 g Zirkonium-tetra-n-butylat und 305,08 g Isotridecanol vorgelegt, dazu wurde 60,03 g Trifluormethansulfonsäure bei Raumtemperatur (25°C) unter starkem Rühren innerhalb ca. 1 h mittels Tropftrichter zudosiert. Das Reaktionsgefäß wurde stetig gekühlt, so dass die Sumpftemperatur 40°C nicht überstieg. Anschließend wurde das Produkt unter Vakuum von 100 mbar innerhalb von ca. 45 Minuten auf 110°C aufgeheizt. Gleichzeitig wurde der Druck auf 50 mbar abgesenkt und das Co-Produkt n-Butanol wurde abdestilliert. Im Kolben verblieb Zirkonium-tetrakis-trifluormethansulfonat $\text{Zr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ in Lösung.

Beispiel A4: Herstellung von Aluminium-tris-trifluormethansulfonat, lösemittelfrei

In dem Reaktionskolben wurden 21,4 g Aluminium-tri-isopropylat und 64,4 g Xylol vorgelegt und am Rotationsverdampfer unter einem Vakuum von 500 mbar auf 70°C aufgeheizt. 45,0 g Trifluormethansulfonsäure wurde innerhalb von 60 min. zudosiert und Xylol und Co-Produkt Isopropanol bei 98°C und 400 mbar abgezogen. Im Kolben verblieb Aluminium-tris-trifluormethansulfonat $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ als Feststoff. Es wurden mittels AAS Metallverunreinigungen ermittelt, die die in der Beschreibungseinleitung genannten Grenzwerte unterschreiten.

B Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern unter Metalltriflat Katalyse

Herstellung von Milchsäureestern (Lactaten)

Nachfolgend wird beschrieben, wie durch direkte Umsetzung von Hydroxycarbonsäuren mit Alkoholen unter Verwendung von Metalltriflatsen als Katalysatoren Hydroxycarbonsäureester zugänglich sind. Dabei wurde entweder der Alkohol oder die Säure im Überschuss (bis zu 100 %) eingesetzt. Das bei der Reaktion entstandene Wasser wurde durch Azeotropdestillation mit einem Schleppmittel aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Als Schleppmittel dienten aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe oder Dialkylether.

Die Reaktionen zur Herstellung der Milchsäureester wurde in einem 2 l Glaskolben, versehen mit einer Kolonne (Sulzerpackungen aus Edelstahl), einer Kapillare zur Stickstoffeinleitung, einem Tropftrichter sowie einem PT100 Thermofühler, durchgeführt. Auf dem Kolonnenkopf befand sich ein Wasserabscheider mit Rückflusskühler. Zum Beheizen wurde ein Heizpilz verwendet. Die verwendeten Reaktionsbedingungen lagen je nach eingesetztem Alkohol in einem Temperaturbereich von 40 bis 180°C und einem Druckbereich von 0,2 bis 10 bar.

Beispiel B1: Herstellung von Milchsäureethylester

In einem Reaktionskolben wurden 563,0 g Milchsäure (80 Gew.-% in Wasser, d.h. bezogen auf Milchsäure und eingesetzt als 80 Gew.-% Lösung in Wasser), 460,7 g Ethanol und 2,3 g $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (in 9g Isotridecanol, d.h. bezogen auf $\text{Al}(\text{OTf})_3$ und eingesetzt als 20 Gew.-% Lösung in Isotridecanol), vorgelegt. Der Wasserabscheider wurde mit Diisopropylether, welcher als Schleppmittel diente, gefüllt. Weitere 300 g Diisopropylether wurden in den Kolben gegeben. Der Sumpf wurde auf 80 bis 90°C aufgeheizt, so dass ein guter Rückfluss entstand und entstehendes Wasser azeotrop bei einer Kopftemperatur von 62°C ausgetragen wurde. Der Reaktionsverlauf wurde anhand der Säurezahl verfolgt. Es wurde bis zu einer Säurezahl < 2 mg KOH/g verestert. Diese war nach 12 h erreicht, womit für die Hydroxycarbonsäure ein Umsatz von größer 99 % erreicht war. Die Ausbeute für das Ethyllactat betrug größer 88 %. Der Di-Milchsäureethylester wurde in 11 % Ausbeute gebildet. Das Rohprodukt wurde zum Entfernen der Restsäure und des Katalysators mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ neutralisiert und filtriert. Aus dem Filtrat wurde Schleppmittel und Überschussalkohol destillativ entfernt und das Rohprodukt unter reduziertem Druck fraktionierend destilliert.

Beispiel B2: Herstellung von Milchsäureethylester

In einem Reaktionskolben wurden 563,0 g Milchsäure (80 Gew.-% in Wasser) vorgelegt und unter reduziertem Druck bei erhöhter Temperatur innerhalb von 30 min ein Teil des Wassers abgezogen, so dass die Milchsäure als ca. 95 %-ige Lösung vorlag. Es wurden 460,7 g Ethanol und 2,3 g $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (in 9g Isotridecanol) zugegeben. Der Wasserabscheider wurde mit Diisopropylether, welcher als Schleppmittel diente, gefüllt. Weitere 300 g Diisopropylether wurden in den Kolben gegeben und der Sumpf auf 80 bis 90°C aufgeheizt, so dass ein guter Rückfluss entstand und das entstehende Wasser azeotrop bei einer Kopftemperatur von 62°C ausgetragen werden konnte. Der Reaktionsverlauf wurde anhand der Säurezahl verfolgt. Es wurde bis zu einer Säurezahl von kleiner 2 mg KOH/g verestert. Diese

wurde einschließlich der Trocknung der Milchsäure nach 9,5 h erreicht. Der Umsatz an Milchsäure betrug größer 99 %. Die Ausbeute für das Ethyllactat betrug größer 87 %, der Di-Milchsäureethylester wurde in 12 % Ausbeute gebildet. Die Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgte analog zu Beispiel B1.

Beispiel B3: Herstellung von Milchsäurebutylester

Im Reaktionskolben wurden 563,0 g Milchsäure, bezogen auf Milchsäure und eingesetzt als 80 Gew.-% Lösung in Wasser, 741,2 g *n*-Butanol und 2,3 g $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (in 9g Isotridecanol) vorgelegt. Der Wasserabscheider wurde mit Diisopropylether, welches als Schleppmittel diente, gefüllt. Weitere 300 g Diisopropylether wurden in den Kolben gegeben. Der Sumpf wurde auf 90 bis 120°C aufgeheizt, so dass ein guter Rückfluss entstand und das entstehende Wasser azeotrop bei einer Kopftemperatur von 66°C ausgetragen wurde. Der Reaktionsverlauf wurde anhand der Säurezahl verfolgt und bis zu einer Säurezahl von kleiner 2 mg KOH/g verestert. Diese war nach 6 h erreicht, womit für die Hydroxycarbonsäure ein Umsatz von größer 99 % erreicht war. Die Ausbeute für das Ethyllactat betrug größer 95 %, der Di-Milchsäurebutylester wurde in ca. 4 % Ausbeute gebildet. Die Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgte analog zu Beispiel B1.

Herstellung von Citronensäureestern (Citraten)

Die Reaktionen zur Herstellung von Citronensäureestern wurden in einem 2 l Glaskolben, versehen mit einer Kolonne (Raschig-Ringe aus Edelstahl), einer Kapillare zur Stickstoffeinleitung, einem Tropftrichter sowie einem PT100 Thermofühler, durchgeführt. Auf dem Kolonnenkopf befand sich ein Wasserabscheider mit Rückflusskühler. Zum Beheizen wurde ein Heizpilz verwendet. Die Reaktionstemperatur lag in einem Bereich von 80 bis 180°C und einem Druckbereich von 0,2 bis 2 bar.

Beispiel B4: Herstellung eines Citronensäureesters mit einem Gemisch linearer C6/C8-Alkohole, Katalysator $\text{Al}(\text{OTf})_3$

In einem Reaktionskolben wurden 384,2 g Citronensäure, 1048,4 g C6/C8-Alkohol und 1,2 g $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (in 4,5 g Isotridecanol) vorgelegt. Der Alkohol diente gleichzeitig als Schleppmittel für das Wasser. Der Sumpf wurde bei reduziertem Druck auf 110°C aufgeheizt, so dass ein guter Rückfluss entstand und das entstehende Wasser azeotrop bei einer Kopftemperatur von 80°C ausgetragen wurde. Der Reaktionsverlauf wurde über die Säurezahl verfolgt und bis zu einer Säurezahl von 0,6 KOH/g verestert, die nach 9 h erreicht war. Der Umsatz der Citronensäure betrug somit größer 99 %. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer auf die Säurezahl bezogenen

äquimolaren Menge NaOH gelöst, in 1 % Wasser (bezogen auf die Einwaage) für 20 min bei 40°C neutralisiert und anschließend über 15 bis 20 min bei reduziertem Druck und einer Temperatur bis zu 80°C getrocknet. Das Rohprodukt wurde zur Entfernung des überschüssigen Alkohols an einer Laborstrippapparatur mit Wasserdampf bei 135 bis 195°C gestrippt.

Beispiel B5: Herstellung eines Citronensäureesters mit einem Gemisch linearer C6/C8-Alkohole, Katalysator $\text{Zr}(\text{OTf})_4$

In einem Reaktionskolben wurden 864,5 g Citronensäure, 2358,8 g C6/C8-Alkohol und 1,3 g $\text{Zr}(\text{OTf})_4$ (in 5,1 g Isotridecanol) vorgelegt. Der Alkohol diente gleichzeitig als Schleppmittel. Der Sumpf wurde bei reduziertem Druck auf 110°C aufgeheizt, so dass ein guter Rückfluss entstand und das entstehende Wasser azeotrop bei einer Kopftemperatur von 80°C ausgetragen werden konnte. Der Reaktionsverlauf wurde über die Säurezahl verfolgt und bis zu einer Säurezahl von 0,6 mg KOH/g geführt, die nach 14 h erreicht war. Der Umsatz der Citronensäure beträgt somit größer 99 %. Die Aufarbeitung erfolgte analog Beispiel B4.

Beispiel B6: Herstellung eines Citronensäureesters mit einem Gemisch linearer C6/C8-Alkohole, Katalysator $\text{Sn}(\text{OTf})_2$

In einem Reaktionskolben wurden 384,2 g Citronensäure, 1048,4 g C6/C8-Alkohol und 0,1 g $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ (in 0,4 g Isotridecanol) vorgelegt. Der Alkohol diente gleichzeitig als Schleppmittel für das Wasser. Der Sumpf wurde bei reduziertem Druck auf 135°C aufgeheizt, so dass ein guter Rückfluss entstand und das entstehende Wasser azeotrop bei einer Kopftemperatur von 100°C ausgetragen werden konnte. Der Reaktionsverlauf wurde über die Säurezahl verfolgt und bis zu einer Säurezahl von 0,5 mg KOH/g geführt, die nach 5 h erreicht ist. Der Umsatz der Citronensäure betrug somit > 99 %. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu Beispiel B4.

Die Apparatur zur Herstellung der Weinsäureester und Äpfelsäureester entsprach der zur Herstellung der Citronensäureester verwandten.

Beispiel B7: Herstellung von Weinsäuredialkylester mit C6/C8-Alkohol

Im Kolben wurden 450,3 g Weinsäure, 1084,5 g C6/C8-Alkohol und 1,8 g $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (in 7,2 g Isotridecanol) vorgelegt. Der Wasserabscheider wurde mit Cyclohexan, welches als Schleppmittel diente, gefüllt. Weiteres Cyclohexan wurde in den Kolben gegeben. Der Sumpf wurde unter reduziertem Druck auf 80 bis 120°C aufgeheizt und das entstehende Wasser azeotrop ausgetragen. Der Reaktionsverlauf wur-

de anhand der Säurezahl verfolgt und bis zu einer Säurezahl < 1 mg KOH/g geführt, die nach 8 bis 10 h erreicht war, was einem Umsatz größer 99 % in Bezug auf die Hydroxycarbonsäure entspricht. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu Beispiel B4.

Beispiel B8: Herstellung von Äpfelsäuredialkylester mit C6/C8-Alkohol

In einem Reaktionskolben wurden 402,3 g Äpfelsäure, 1084,5 g C6/C8-Alkohol und 1,6 g $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (in 6,4 g Isotridecanol) vorgelegt. Der Wasserabscheider wurde mit Cyclohexan, welches als Schleppmittel diente, gefüllt. Weiteres Cyclohexan wurde in den Kolben gegeben und der Sumpf unter reduziertem Druck auf 80 bis 120°C aufgeheizt und das entstehende Wasser azeotrop ausgetragen. Der Reaktionsverlauf wurde anhand der Säurezahl verfolgt und bis zu einer Säurezahl kleiner 1 mg KOH/g verestert. Diese war nach 8 bis 10 h erreicht, womit für die Hydroxycarbonsäure ein Umsatz größer 99 % erreicht war. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu Beispiel B4.

Umesterung von Milchsäureestern (Lactaten)

In den folgenden Beispielen werden Umsetzungen beschrieben, nach denen Hydroxycarbonsäureester in Gegenwart von Metalltriflatsen als Katalysatoren und Alkoholen umgeestert werden. Dabei wird der Alkohol im Überschuss (bis zu 100 mol-%) eingesetzt. Der bei der Reaktion freiwerdende niedriger siedende Alkohol wird destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Die Reaktionen zur Umesterung von Milchsäureestern wurden in einem 1 l Glaskolben, versehen mit einer Kolonne (gefüllt mit 6 mm Raschigringen) und einem Kolonnenkopf, einer Kapillare zur Stickstoffeinleitung sowie einem PT100 Thermofühler durchgeführt. Zum Beheizen wurde ein Heizpilz verwendet. Die verwendeten Reaktionsbedingungen lagen in einem Temperaturbereich von 60 bis 240 °C und einem Druckbereich von 0,05-10 bar.

Beispiel C1: Umesterung von Milchsäureethylester mit n-Butanol und $\text{Al}(\text{OTf})_3$

Im Kolben wurden 118,1 g (1,0 mol) Ethyllactat und 148,2 g (2,0 mol) n-Butanol vorgelegt und 0,6 g (2,5 mmol) $\text{Al}(\text{OTf})_3$ als 20 %ige Lösung in n-Butanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf ca. 120 °C erhitzt. Das bei der Reaktion entstehende Ethanol wurde über Kopf abgezogen. Im Verlauf der Reaktion wurde die Sumpftemperatur schrittweise bis auf etwa 140 °C angehoben. Der Anstieg der Kopftemperatur vom Siedepunkt des reinen Ethanols zum Siedepunkt des reinen n-Butanols zeigte das Ende der

Reaktion an. Der Reaktionsverlauf wurde zusätzlich mittels GC verfolgt. Zur Aufarbeitung des Rohproduktes wurde der Katalysator mit einem Adsorbens entfernt und das Rohprodukt filtriert. Danach erfolgte eine destillative Abtrennung des überschüssigen Alkohols und eine fraktionierte Destillation des Reaktionsproduktes.

Zeit [h]	1,5	3,0	4,5	6,0
Umsatz Ethyllactat [%]	75,8	97,1	99,8	99,9
Ausbeute <i>n</i> -Butyllactat [%]	70,9	89,9	90,8	89,5
Ausbeute Oligomere Ester [%]	4,9	7,2	9,0	10,4
Selektivität/ %	93.5	92.6	91.0	89.5

Beispiel C2: Umesterung von Milchsäureethylester mit *n*-Butanol und $\text{Zr}(\text{OTf})_4$

Im Kolben wurden 118,1 g (1,0 mol) Ethyllactat und 148,2 g (2,0 mol) *n*-Butanol vorgelegt und 0,6 g (1,8 mmol) $\text{Zr}(\text{OTf})_4$ in Form einer 20 %igen Lösung in *n*-Butanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf ca. 120 °C erhitzt. Das bei der Reaktion entstehende Ethanol wurde über Kopf abgezogen. Im Verlauf der Reaktion wurde die Sumpftemperatur schrittweise bis auf etwa 140 °C angehoben. Der Anstieg der Kopftemperatur vom Siedepunkt des reinen Ethanols zum Siedepunkt des reinen *n*-Butanols zeigte das Ende der Reaktion an. Der Reaktionsverlauf wurde zusätzlich mittels GC verfolgt.

Zeit [h]	1,0	2,0	3,0	6,0
Umsatz Ethyllactat [%]	50,9	78,4	93,5	99,6
Ausbeute <i>n</i> -Butyllactat [%]	46,6	73,6	87,7	90,4
Ausbeute Oligomere Ester [%]	4,3	4,8	5,8	9,2
Selektivität/ %	91.6	93.8	93.8	90.8

Beispiel C3: Umesterung von Milchsäureethylester mit *iso*-Propanol und $\text{Al}(\text{OTf})_3$

Im Kolben wurden 118,1 g (1,0 mol) Ethyllactat und 120,2 g (2,0 mol) *iso*-Propanol vorgelegt und 0,6 g (2,5 mmol) $\text{Al}(\text{OTf})_3$ in Form einer 20 %igen Lösung in *iso*-Propanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf ca. 90 °C erhitzt. Das bei der Reaktion entstehende Ethanol wurde über Kopf abgezogen. Im Verlauf der Reaktion wurde die Sumpftemperatur schrittweise bis auf etwa 105 °C angehoben. Nach 6 ½ Stunden betrug der Umsatz an Ethyllactat etwa 25 %. Diese geringere Reaktionsge-

schwindigkeit ist vor allem auf die geringe Reaktionstemperatur und die schwierige destillative Abtrennung des Ethanols aufgrund der geringen Siedepunktsdifferenz zum *iso*-Propanol zurückzuführen.

Beispiel C4: Umesterung von Milchsäure-*iso*-propylester mit *n*-Butanol und $\text{Al}(\text{OTf})_3$

Im Kolben wurden 132,2 g (1,0 mol) *iso*-Propyllactat und 148,2 g (2,0 mol) *n*-Butanol vorgelegt und 0,66 g (2,8 mmol) $\text{Al}(\text{OTf})_3$ als 20 %ige Lösung in *n*-Butanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf ca. 125 °C erhitzt. Das bei der Reaktion entstehende *iso*-Propanol wurde über Kopf abgezogen. Im Verlauf der Reaktion wurde die Sumpftemperatur schrittweise bis auf etwa 145 °C angehoben. Der Anstieg der Kopf-temperatur vom Siedepunkt des reinen *iso*-Propanols zum Siedepunkt des reinen *n*-Butanols zeigte das Ende der Reaktion an. Der Reaktionsverlauf wurde zusätzlich mittels GC verfolgt.

Beispiel C5: Umesterung von Citronensäure-tri-*n*-butylester mit 1-Hexanol und $\text{Zr}(\text{OTf})_4$

Im Kolben wurden 360,5 g Citronensäure-tri-*n*-butylester, 625,1 g 1-Hexanol und 1,8 g $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (20 % in Isotridecanol) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde auf ca. 150 °C erhitzt. Das bei der Reaktion entstehende *n*-Butanol wurde über Kopf abgezogen. Im Verlauf der Reaktion wurde die Sumpftemperatur schrittweise bis auf etwa 180 °C angehoben. Das Rohprodukt wurde zur Entfernung des überschüssigen Alkohols an einer Laborstrippapparatur mit Wasserdampf bei 135 bis 195 °C gestrippt.

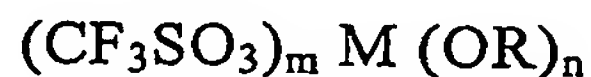
Beispiel C6: Umesterung von Di-*iso*-propyltartrat mit 1-Hexanol und $\text{Al}(\text{OTf})_3$

Im Kolben wurden 234,3 g (1,0 mol) Di-*iso*-propyltartrat, 416,8 g 1-Hexanol (4,0 mol) und 1,17 g $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (20 % in Isotridecanol) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde auf ca. 100 °C erhitzt. Das bei der Reaktion entstehende *i*-Propanol wurde über Kopf abgezogen. Im Verlauf der Reaktion wurde die Sumpftemperatur schrittweise bis auf etwa 120 °C angehoben. Das Rohprodukt wurde zur Entfernung des überschüssigen Alkohols an einer Laborstrippapparatur mit Wasserdampf bei 135 bis 195 °C gestrippt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Metallsalzen der Trifluormethansulfonsäure aufweisend zumindest eine Trifluormethansulfonsäuregruppe durch Umsetzung von Trifluormethansulfonsäure $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ mit einem Metallalkoholat gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösemittels bei einer Temperatur von -40°C bis $+100^\circ\text{C}$, wobei das Metall Li, Na, K, Ba, Mg, Ca, Al, In, Sn, Sc, Y, La, Ti, Zr, Fe, Cu, Ag oder Zn, vorzugsweise Al, Ti oder Zr ist, und die Alkoholat-Gruppe(n) des Metallalkoholats, jeweils unabhängig voneinander, 1 bis 28 Kohlenstoffatome sowie ggf. weiterhin Hydroxy-Gruppen ($-\text{OH}$), Etherbindungen ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) und/oder mehr als eine Alkoholat-Bindung ($\text{M}-\text{O}-$) aufweist (/aufweisen).

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallsalz der Trifluormethansulfonsäure



ist, worin

($m+n$) in der Summe der Wertigkeit des Metallkations entspricht und m mindestens 1 ist,

R ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und ggf. Etherbindungen ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) ist oder Wasserstoff ist und R für jedes n verschieden sein kann und

M Mg, Ca, Al, Si, Sn, La, Ti, Zr, Cu oder Zn ist.

3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösemittel ein Alkohol, ein aliphatischer bzw. aromatische Kohlenwasserstoff, ein Ether, und/oder ein Keton, jeweils mit 2 bis 32 Kohlenstoffatomen, oder Wasser oder deren Gemische ist.

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trifluormethansäure, ggf. mit einem Lösemittel verdünnt, zu dem Metallalkoholat, ggf. mit einem Lösemittel verdünnt, gegeben wird.

5. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallalkoholat, ggf. mit einem Lösemittel verdünnt, zur Trifluormethansäure, ggf. mit einem Lösemittel verdünnt, gegeben wird.

6. Verwendung von Metallsalzen der Trifluormethansulfonsäure aufweisend zumindest eine Trifluormethansulfonsäuregruppe als Veresterungskatalysator zur Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern durch Umsetzung von einer oder mehreren Hydroxycarbonsäuren mit einem oder mehreren Alkoholen.

7. Verwendung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallsalze der Trifluormethansulfonsäure Li, Na, K, Ba, Mg, Ca, Al, In, Sn, Sc, Y, La, Ti, Zr, Fe, Cu, Ag oder Zn als Metall aufweisen, vorzugsweise Al, Ti oder Zr.

8. Verwendung gemäß zumindest einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkohole 1 bis 28 Kohlenstoffatome aufweisen und ggf. 1 bis 8 Ethergruppen und/oder 1 bis 5 weitere Hydroxygruppen aufweisen.

9. Verwendung gemäß zumindest einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Veresterung bei Temperaturen von 60 bis 250 °C und unabhängig hiervon bei Drücken von 0,2 bis 10 bar durchgeführt wird.

10. Verwendung gemäß zumindest einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Veresterung in Gegenwart eines Schleppmittels durchgeführt wird und Wasser durch Azeotropdestillation ausgetrieben wird, wobei das Schleppmittel vorzugsweise ein aliphatischer Kohlenwasserstoff, ein aromatischer Kohlenwasserstoff, ein Dialkylether oder ein Alkohol, vorzugsweise der zur Veresterung selbst eingesetzte Alkohol bzw. dessen / deren Gemisch ist.

11. Verwendung gemäß zumindest einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis des eingesetzten Alkohols zu den Carbonylgruppen der eingesetzten Hydroxycarbonsäure im Bereich 1 zu 0,5 bis 4,0 liegt, vorzugsweise 1,0 bis 2,0.

12. Verwendung gemäß zumindest einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zu 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Hydroxycarbonsäure, eingesetzt wird.

13. Verwendung gemäß zumindest einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Veresterung durch Behandlung des Rohproduktes mit Metallalkoholaten, Alkali- oder Erdalkalihydroxiden abgebrochen wird und anschließend destillativ aufgearbeitet wird.

5

14. Verwendung von Metallsalzen der Trifluormethansulfonsäure aufweisend zumindest eine Trifluormethansulfonsäuregruppe als Umesterungs-Katalysator zur Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern durch Umesterung eines Hydroxycarbonsäureesters mit mindestens einer Hydroxygruppe und mindestens einer Carbonsäureestergruppe (-COO-) und ggf. freien Carbonsäuregruppen mit einem Alkohol und / oder einem anderen Ester, wobei zumindest ein Alkohol aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird.

10

15. Verwendung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallsalze der Trifluormethansulfonsäure Li, Na, K, Ba, Mg, Ca, Al, In, Sn, Sc, Y, La, Ti, Zr, Fe, Cu, Ag oder Zn als Metall aufweisen, vorzugsweise Al, Ti oder Zr.

15

16. Verwendung gemäß zumindest einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Alkohole 1 bis 28 Kohlenstoffatome aufweisen und ggf. 1 bis 8 Ethergruppen und/oder 1 bis 5 weitere Hydroxygruppen.

20

17. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Umesterung bei Temperaturen von 60 bis 250 °C und unabhängig hiervon bei Drücken von 0,05 bis 10 bar durchgeführt wird.

25

18. Verwendung gemäß zumindest einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis des eingesetzten Alkohols zu den Estergruppen der umzusetzenden Hydroxycarbonsäureesters im Bereich 0,5 bis 2,0 liegt.

30

19. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zu 0,02 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf den umzusetzenden Hydroxycarbonsäureester, eingesetzt wird.

20. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 6 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufarbeitung des Hydroxycarbonsäureesters durch Destillation bei Temperaturen im Bereich von 60 °C bis 250 °C und Drücken von 1 hPa bis 1013 hPa oder durch Strippen mit Wasserdampf bei Temperaturen von 120 °C bis 200 °C und Drücken von 1 hPa bis 1013 hPa, erfolgt, insbesondere direkt aus dem Rohprodukt oder nach Entfernung des Katalysators und Filtration des Rohproduktes.

21. Verwendung gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die destillative Aufarbeitung nach vorheriger Entfernung des Katalysators mit Aktivkohle, Aluminiumhydroxid oder Aluminiumsilikat erfolgt.

Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Metallsalzen der Trifluormethansulfonsäure durch Umsetzung von Trifluormethansulfonsäure mit einem Metallalkoholat und deren Verwendung als Veresterungskatalysator bzw. Umesterungskatalysator zur Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern.

10

15

20

30

35

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/013107

International filing date: 18 November 2004 (18.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 103 53 934.4
Filing date: 18 November 2003 (18.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 25 February 2005 (25.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.